

Paris, 30 Juin 1891

Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de vous présenter  
un mémoire pour le Concours du  
Prix Lavoie, ayant pour sujet:  
Sur quelques réactions des hy-  
drates de carbone.

Recevez, Monsieur le Directeur,  
les respectueuses salutations de  
votre dévoué

*Peubron*

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Prix Laroye 1891 (2)

8

Bertrand

1891

1/

Mémoire présenté par M. Gabriel Bertrand  
pour le concours du prix Lavoisier (Année 1891)

### Sur quelques réactions des hydrates de carbone.

Quand on chauffe doucement un glucose avec de l'acide chlorhydrique concentré tenant en dissolution une petite quantité de phloroglucine, une ou deux gouttes de solution aqueuse de ce corps pour quelques centimètres cubes d'acide, on voit se développer une coloration jaune, qui passe rapidement au jaune orange, puis au rouge. Si l'on continue à chauffer, il se forme un précipité de même couleur, et la liqueur se décolore en partie. A froid, mais très lentement, on peut observer les différentes phases de cette réaction.

Plusieurs auteurs ont signalé une réaction analogue pour quelques hydrates de carbone. Nous avons reconnu qu'elle était générale pour tous les sucres réducteurs et les matières susceptibles d'en fournir par hydratation. On observe seulement de légères différences au point de vue de la sensibilité; c'est ainsi que le glucose ordinaire doit être employé

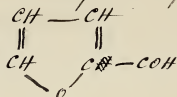
2/  
en plus grande quantité que les autres, dont il suf-  
fit de traces.

Différents phénomènes peuvent être substitués à la  
phéloroglucine. Avec l'orcine, la réaction devient  
même plus instructive, la coloration variant avec  
la condensation moléculaire du sucre essayé. Elle  
est violet-bleu avec l'arabinose et le xylose, qui  
sont en C<sup>5</sup> (C<sup>5</sup> en équivalent), et rouge avec ceux en  
C<sup>6</sup> (C<sup>6</sup> en eq.), y compris l'isodulcitol. Le fucose  
seul n'a pas été soumis à ces essais.

On remarquera que les monomères ne don-  
nent rien, ni les sucres à chaîne fermée. Au  
contraire, sous les glucosides, d'une façon géni-  
rale, donnent la réaction correspondante aux  
différents glucoses qui peuvent entrer dans leur  
molécule. C'est ainsi que le sucre de canne, le  
lactose, l'amidon, l'inuline, le glycogène, l'a-  
mygdaline, etc. donnent une coloration rouge;  
la gomme du pays, le produit de di-double-  
ment de la matière incrustante comme sous  
le nom de gomme de bois, gomme de paille, don-  
nent une coloration violet-bleu. Avec les gommes  
arabique et du Sénégal, combinaisons de galactose  
et d'arabinose, la coloration est intermédiaire, vi-  
olet-rouge, etc.

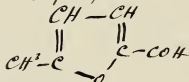
Ayant netifié la généralité de la réac-  
tion à l'orcine phélorhydrique, nous avons  
cherché quel pouvait en être le mécanisme,  
car nous accordons de valeur à une réaction  
colorée qu'autant que nous en connaissons la  
cause. Ici, nous l'avons trouvée dans la pro-

3/  
 -duction d'un furfural par l'action de l'acide chlorhydrique sur les hydrates de carbone. Avec ceux en C<sup>5</sup>, il se fait du furfural ordinaire

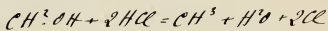


par perte de trois molécules d'eau.

Avec l'isodulcitol, qui est un dérivé méthylé d'un glucosé en C<sup>5</sup> (inconnu), cette déshydratation donne le méthylfurfural (1)(4)



Mais, avec les autres glucosés en C<sup>5</sup>, le phénomène est plus complexe. Il doit nécessairement y avoir transformation du groupement forminal CH<sup>2</sup>OH en méthyle. Nous avons admis qu'elle se faisait conformément à l'équation suivante:



mais il nous a été impossible d'obtenir de cette façon assez de produit pour vérifier si la réaction supposée était exacte; la matière se carbonisait avec l'acide concentré ou ne donnait rien s'il était étendu.

Pour tourner la difficulté nous avons chauffé le sucre (c'était du saccharose), avec un mélange de rognures de zinc (une partie) et d'acide sulfurique à 20% (5 parties), joignant ainsi l'action réductrice de l'hydrogène.

naissant à l'action déshydratante de l'acide. On se place dans de bonnes conditions en faisant bouillir le mélange dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant de Seblöning, de manière à provoquer une distillation lente. Le liquide recueilli est soumis à une rectification dans le même appareil. Les premiers centimètres cubes qui passent exhalent une forte odeur de méthyl-furfurel. Ils se composent d'eau chargée de ce produit, dont une grosse goutte, séparée par décantation, a été dissoute dans l'alcool et additionnée d'acide sulfurique, suivant le procédé indiqué par M. Maguenn (1): le mélange a pris une coloration verte caractéristique. De plus, l'eau surnageant la goutte de méthylfurfurel donnait avec l'ammoniaque un précipité de méthylfurfuramide, liquide d'abord, puis cristallin, ainsi qu'il arrive avec le méthylfurfurel. L'action de l'oxaine chlorhydrique que nous décrivons un peu plus loin, confirmait encore ce résultat. (2)

Au contraire, le distillat obtenu par l'action de l'acide sulfurique seul sur la substance, ne donne que les réactions du fur-

(1) Comptes-Rendus, tome 109, page 603.

(2) En réalité le traitement par l'acide sulfurique et le zinc donne naissance à d'autres produits. Si l'hydrogénation est insuffisante il se fait en même temps du furfurel ordinaire, et dans la réaction de M. Maguenn, la couleur verte est un peu rabattue. On obtient aussi de l'acétone, et probablement un corps qui doit être du méthylgly-

5  
-furcol ordinaire. En effet, l'acide joue ici le rôle d'oxydant : le groupement  $\text{CH}^2$  est brûlé, et le résidu en  $\text{C}^2$  donne le furfurol.

Avec l'amidon, l'inuline, le lactose, on obtient des résultats analogues.

Dans tous les cas, les rendements sont extrêmement faibles ; avec le glucose, ou le galactose, on n'obtient qu'une eau tenant en dissolution une petite quantité de méthylfurfurol, dont la présence a été attestée par l'odeur, l'action de l'ammoniaque (précipité jaune), et la réaction suivante : une trace de méthylfurfurol donne avec la solution chlorhydrique d'orcine légèrement chauffée, une coloration rouge, tandis qu'une le furfurol elle est violet-bleu. A froid la coloration est jaune dans les deux cas, mais avec le temps elle vire au rouge-orange ou au violet-bleu, suivant le produit essayé.

La solution chlorhydrique de p-phenylglucine donne toujours une liqueur rouge.

C'est exactement ce qu'on obtient, dans les mêmes conditions, avec les hydrates de carbones générateurs. On comprend maintenant pourquoi les mannites, pas plus que les sucres de la série aromatique, ne donnent rien avec la réaction que nous avons indiquée ; c'est qu'ils sont incapables d'engendrer une aldéhyde furfuranique dans les conditions de l'expérience, et nous donnons leur constitution, et que cette aldéhyde est un agent nécessaire de cette réaction colorée.

En dehors de son application à la détermination des hydrates de carbone et de leur

condensation moléculaire, la réaction à l'acide chlorhydrique peut être mise à profit dans d'autres circonstances, parmi lesquelles nous citerons la distinction de la dextrose et de la gomme, dans un sirop falsifié, par exemple; la recherche d'une trace d'un glucoside, en toxicologie; la caractérisation des membranes liquifiées dans les recherches microchimiques relatives aux végétaux. En effet, ces membranes prennent, presque instantanément, à froid, une coloration violette très accentuée, ce qui tient à leur constitution chimique: la matière incrustante n'étant autre chose qu'un glucoside complexe, comprenant plusieurs moléculaires d'un glucose en  $C^5$ , le xylone glycosé valineur <sup>(1)</sup>

Si l'on se rappelle le procédé que Wicner a indiqué pour la recherche des lixus liquifiés on verra son analogie complète avec celui que nous indiquons, ou plus exactement, donc nous donnons une explication, puisque M. Guignard avait observé le fait dans ses recherches sur la localisation des principes actifs chez les Crucifères.

En terminant, nous donnons la liste des corps qui nous ont servi dans ces recherches, corps que nous avons dû préparer nous-mêmes pour la plus grande part:

1° Parmi les glucosés: l'arabinose - le xyl-

---

(1) Recherches inédites, pour la plupart.



7 /  
-lose, le glucose (procedé Soxhlet), le glucose (de la cellulose), le lévulose, le galactose, le mannose, le sorbose (sorbin)

2° Parmi les saccharoses: le sucre de canne, le lactose, le maltose, le starchose, le mélyzitose, le raffinose.

3° Parmi les autres glucosides: le glycogène, l'inuline, la fécule, la lévuline, les gommues du pays, du Sénégal, arabique, de Bassora, adragante, etc., la gomme de paille, celle du buis, l'amalgamate,

4° Enfin les corps suivants qui n'ont pas donné de coloration: la xylite, la sorbite, l'huosite, la dulcité, la berzite, la pinite, la saccharine de M. Peligot.

*Ch. Bertrane*

